BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DES

PROPARGYLAMINS

UND DES

ISOBUTYLPROPARGYLAMINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

KÖNIGL. FRIEDRICH-ALEXANDERS-UNIVERSITÄT ZU ERLANGEN

VORGELEGT VON

ALBERT HEUPEL

AUS

RAVENSBURG (WÜRTTEMBERG.)

WÜRZBURG.

BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI.

1892.

SEINEM

LIEBEN VETTER P. P. LINGG

IN DANKBARER VEREHRUNG

GEWIDMET

VOM VERFASSER.

Einleitung.

Durch die schönen synthetischen Versuche Gabriels[1]) sind vor einigen Jahren die bis dahin wenig bekannten und untersuchten halogensubstituierten Amine der Fettreihe näher erforscht und zugänglicher geworden.

In Abhandlung 1): „Ueber einige Derivate des Aethylamins" berichtet dieser Forscher, wie zunächst durch Einwirkung von Phtalimidkalium auf Aethylenbromid neben Aethylendiphtalimid ein zweiter Körper, Bromäthylphtilamid, entsteht, welcher durch Behandeln mit Bromwasserstoffsäure unter Phtalsäureabspaltung in das Bromhydrat des β-Bromäthylamins überging.

Durch Einwirkung von Silberoxyd auf dieses β-Bromäthylamin erhielt Gabriel[2]) eine neue Base, das Vinylamin $CH_2 = CH - NH_2$, dessen Verhalten bei der Einwirkung verschiedener Agentien er in der Folge näher beschrieb. Dieselbe Base entsteht aus dem Bromhydrat des β-Bromäthylamins beim Behandeln mit alkoholischem Kali, wobei eine molekulare Umlagerung des β-Bromäthylamins in das Bromhydrat des Vinylamins stattfindet.

---

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. Bd. XXI, 566.

[2]) Ber. d. D. Chem. Ges. Bd. XXI, 1049.

Ferner beschrieb Gabriel[1]) noch die Einwirkung des Phtalimidkaliums auf Trimethylenbromid, wobei er, je nachdem er 2 oder 1 Moleküle Phtalimidkalium auf 1 Molekül Trimethylenbromid anwandte, Trimethylendiphtalimid oder γ-Brompropylphtalimid erhielt. Analog den bei den Aethylverbindungen angeführten Spaltungen stellte er hieraus γ-Brompropylamin dar.

In demselben Jahre erschien aus dem hiesigen Laboratorium eine Abhandlung von C. Paal[2]) über: „Derivate des Allylamins".

Ausgehend von dem Henry'schen Dibrompropylaminchlorhydrat stellte Paal durch Eintragen desselben in überschüssiges, alkoholisches Kali Bromallylamin und aus diesem durch Bromaddition Tribrompropylamin dar. Ferner sind in dieser Abhandlung das Isobutyldibrompropylaminbromhydrat, das Butylbromallylamin und das Isoamyldibrompropylaminbromhydrat beschrieben.

Paal hoffte damals von dem Bromallylamin durch weitere Bromabspaltung zu einem Repräsentanten der Amine der Acethylenreihe, dem Propargylamin

$$CH \equiv C - CH_2 - NH_2$$

zu gelangen; jedoch schlugen die in dieser Richtung angestellten Versuche damals fehl.

Ein Jahr später aber gelang es C. Paal und C. Hermann[3]), sowohl vom Bromallylamin, als auch vom Dibrompropylamin ausgehend, das Propargylamin in Form seiner Salze darzustellen, indem sie bei der Bromabspaltung die Gegenwart von Wasser völlig ausschlossen und als Bromwasserstoff entziehendes Agens Natriumäthylat wählten. Auch das Silbersalz des Propargyl-

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. Bd. XXI.
[2]) Ber. d. D. Chem. Ges. Bd. XXI, 3190.
[3]) Ber. d. D. Chem. Ges. Bd. XXII, 3076.

amins wurde von ihnen dargestellt, jedoch war eine weitere Untersuchung der neuen Base aus Mangel an Material nicht mehr möglich.

Mir ward die Aufgabe, sowohl die zum Teil schon beschriebenen Salze des Propargylamins näher zu untersuchen, als auch das Verhalten dieser Base bei der Einwirkung verschiedener Körper, wie Jodäthyl, Schwefelkohlenstoff, salpetrige Säure etc. zu erforschen.

Da es bis jetzt nicht möglich ist, das Propargylamin in freiem Zustande zu erhalten, stellte ich Versuche an, durch Einführung einer Isobutylgruppe eine stabilere Verbindung zu erzielen und das freie Isobutylpropargylamin darzustellen, deren Resultate ich im folgenden näher beschreibe.

Bei der Darstellung des Isobutylpropargylamins nahm ich auch Veranlassung, das bis jetzt noch wenig bekannte Isobutylallylamin in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsprodukt für die vorliegende Arbeit diente das Allylamin. Dasselbe wurde nach den Angaben von Rinné[1]) aus Allylsenföl dargestellt.

Gleiche Volumina Senföl und concentrierte Schwefelsäure wurden in einem geräumigen, mit Aufsteigerohr versehenen Kolben gemischt. Die Reaktion tritt nach kurzer Zeit unter starker Erwärmung von selbst ein. Unter guter Kühlung mit kaltem Wasser wird das Reaktionsgemisch solange geschüttelt, bis keine Gasblasen mehr aufsteigen. Der Kolbeninhalt wird sodann mit Wasser verdünnt und die entstandenen Nebenprodukte im Wasserdampfstrom abgetrieben. Im Rückstand wird das Allylamin mit concentrierter Natronlauge frei gemacht, ebenfalls im Wasserdampfstrom überdestilliert und in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Nach Eindampfen des salzsauren Allylamins bis zum dicken Syrup zersetzt man dasselbe mit festem Aetzkali und destilliert die Base ab, welche getrocknet und fraktioniert wird. Der Siedepunkt des Allylamins liegt bei 58°.

Das Allylamin addiert leicht Brom und geht in das Dibrompropylaminbromhydrat über, welches von C. Paal

[1]) Annalen der Chemie 168. 162.

und C. Hermann[1]) dargestellt und beschrieben wurde. Ich stellte diesen Körper nach dem oben erwähnten Verfahren dar, welches quantitative Ausbeuten ergiebt.

Durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf das Dibrompropylaminbromhydrat erhielt ich

Dibrompropylharnstoff

nach folgender Gleichung:

$$CH_2Br - CHBr - CH_2NH_2.HBr + CONK$$

$$= CO\begin{cases} NH_2 \\ NH - CH_2 - CHBr - CH_2Br \end{cases} + BrK$$

30 gr Dibrompropylaminbromhydrat wurden in wenig Wasser gelöst und hiezu eine wässerige Lösung von 10 gr Kaliumcyanat gegeben. Nach kurzer Zeit tritt die Abscheidung des Harnstoffs in Form eines schweren, krystallinischen Pulvers ein. Die Ausbeute betrug 20 gr, also 69 % der theoretischen Menge.

Der Harnstoff ist leicht löslich in heissem Wasser, aus welchem er in farblosen, zu sternförmigen Büscheln gruppierten Nadeln vom Schmelzpunkt: 111° krystallisiert. In Alkohol ist er ausserordentlich leicht löslich, fast unlöslich in Aether.

0,2850 gr Substanz gaben 0,4065 gr AgBr

berechnet:	gefunden:
Br = 61,54 %	Br = 61,61 %.

Dieser Körper ist schon vor längerer Zeit von R. Andreasch[2]) auf etwas anderem Wege, nämlich durch Bromieren von Allylharnstoff dargestellt worden.

---

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. Bd. XXII, 3077.

[2]) Wiener Monatsschrift für Chemie, V, 33.

Andreasch fand den Schmelzpunkt etwas niedriger (109^0); im Uebrigen kann ich die Angaben dieses Forschers nur bestätigen.

Durch Einwirkung von Rhodankalium auf das Dibrompropylaminbromhydrat wurde versucht, den entsprechenden Dibrompropylthionharnstoff zu erhalten. Die alkoholische Lösung des Bromsalzes wurde mit alkoholischem Rhodankalium versetzt. Nach längerem Erwärmen wurde Bromkalium abgespalten. Nach dem Abfiltrieren desselben und Eindampfen des Filtrats hinterblieb ein zäher Syrup, der jedoch nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

I. Propargylamin.

$$CH \equiv C - CH_2 - NH_2.$$

Wie in der Einleitung bemerkt, gelang es C. Paal und C. Hermann, von dem Dibrompropylaminbromhydrat durch Bromabspaltung mittelst Natriumäthylat zu dem Propargylamin, resp. dessen Salzen zu gelangen. Die Reaktion verläuft folgendermassen:

$$CH_2BrCHBrCH_2NH_2.HBr + 3NaOC_2H_5 = CH \equiv C - CH_2 - NH_2 + 3NaBr + 3C_2H_5OH$$

3,5 gr Natrium wurden in 40 gr absolutem Alkohol, der sich in einem geräumigen Einschmelzrohr befand, gelöst und dann unter Kühlung 11,3 gr des Bromsalzes zugefügt. Sofort beginnt unter Erwärmung die Abscheidung des Bromnatriums, weshalb die Röhre während des Zuschmelzens gekühlt werden muss. Hierauf wird $^5/_4$ Stunden lang im Wasserbad erhitzt und nach dem

Erkalten der Röhreninhalt abdestilliert und in alkoholischer Oxalsäurelösung aufgefangen. Ein Teil des sauren oxalsauren Propargylamins scheidet sich sofort ab, der Rest wird mit Aether ausgefällt. Es wurden 4 gr reines Oxalat erhalten, was einer Ausbeute von 72% der theoretischen Menge entspricht. Beim Arbeiten mit grösseren Mengen empfiehlt sich am besten die Anwendung von Sektflaschen. Dieselben müssen aber immer vorher im Wasserbade erhitzt und langsam abgekühlt werden. Es ist ausserdem ratsam, nicht mehr als 20—25 gr des Bromsalzes auf einmal zu verwenden, da bei der Anwendung grösserer Quantitäten die Ausbeute verringert wird.

Das auf diese Weise erhaltene saure oxalsaure Propargylamin ist leicht löslich in warmem Wasser und krystallisiert daraus in grossen, farblosen, ineinanderverwachsenen Tafeln vom Schmelzpunkt: 143°. Charakteristisch ist die Eigenschaft des Salzes, Goldchloridlösung schon bei Handwärme zu reducieren.

Die Analyse des Körpers ergab folgende Resultate:
0,1208 gr Substanz gaben 0,1832 gr Kohlensäure und 0,0616 gr Wasser.

0,1053 gr Substanz gaben 9 ccm Stickstoff bei Temp. = 16° und Barom. = 734 mm.

	Gefunden:	Berechnet für $C_5H_7NO_4$.
C	41,36	41,38%
H	5,66	4,83 „
N	9,61	9,65 „

Diesen Resultaten entsprechend kommt dem Körper die Formel: $C_3H_5N.C_2H_2O_4$ zu.

Propargylaminsilber.

$C_3H_2AgONH_2$.

Versetzt man eine wässerige, ammoniakalische Lösung des Propargylaminoxalates mit einer, überschüssiges Ammoniak enthaltenden Silbernitratlösung, so fällt das Silbersalz des Propargylamins als weisser, unlöslicher Niederschlag aus. In der Flüssigkeit suspendiert, bleibt derselbe, dem Lichte ausgesetzt, einige Tage vollkommen weiss. Trocknet man das Propargylaminsilber im Vacuumexsiccator unter Lichtabschluss, so bleibt es ebenfalls weiss, färbt sich aber, dem Einfluss des Lichtes ausgesetzt, selbst im Vaccum sofort dunkel. Infolge dieser leichten Zersetzbarkeit ergab auch die Analyse des Propargylaminsilbers keine übereinstimmenden Resultate und musste deshalb bei der Silberbestimmung das Mittel aus verschiedenen Analysen genommen werden; da der trockene Körper beim Erhitzen ziemlich stark verpufft, so ist bei der Elementaranalyse desselben äusserste Vorsicht geboten.

I. 0,26 gr Substanz gaben 0,1972 gr Kohlensäure und 0,062 gr Wasser.
0,2614 gr Substanz gaben 18,2 ccm Stickstoff bei T. = 17^0 und Barom. = 743 mm.
0,1645 gr Substanz gaben 0,1301 gr Chlorsilber.
II. 0,2401 gr Substanz gaben 0,1971 gr Chlorsilber.
III. 0,2929 gr Substanz gaben 0,2218 gr Chlorsilber.

	Gefunden:			Berechnet:
	I.	II.	III.	für $C_3H_2AgONH_2$
C	20,68	—	—	20,11 %
H	2,65	—	—	2,25 „
N	7,89	—	—	7,86 „
Ag.	59,53	61,79	60,37 %	60,67 „

Also dürfte die oben aufgestellte Formel für das Propargylaminsilber richtig sein. Zu jeder Analyse wurde frisch dargestelltes Material verwendet, da sich dasselbe schon nach zwei Tagen geschwärzt hatte.

Einwirkung des Propargylamins auf Jodäthyl.

C. Paal und C. Hermann[1]) erhielten durch Einwirkung von Propargylamin auf Jodäthyl das Jodhydrat des Aethylpropargylamins in Form weisser, lichtempfindlicher Nadeln. Als ich diesen Versuch in der Art wiederholte, dass ich Propargylamin, welches in der bereits beschriebenen Weise dargestellt und mit Alkohol überdestilliert wurde, auf vorgelegtes, überschüssiges Jodäthyl einwirken liess, erhielt ich aus unbekannten Gründen nicht denselben Körper, sondern das Jodhydrat des Propargylamins: $C_3H_3NH_2.JH$ neben einem zweiten Körper, welcher wahrscheinlich das jodwasserstoffsaure Salz des Diäthylpropargylamins: $C_3H_2N(C_2H_5)_2.JH$ sein dürfte. Die Umsetzung wäre dann nach folgender Gleichung verlaufen:

$$2C_3H_3NH_2 + 2C_2H_5J = C_3H_3NH_2.JH + 2C_3H_3N(C_2H_5)_2.JH.$$

Das durch Einleiten des alkoholischen Propargylamins in Jodäthyl erhaltene Reaktionsgemisch wurde eingedampft, worauf ein fester, krystallinischer Rückstand blieb. Dieser konnte durch Behandlung mit Alkohol in zwei Jodhydrate zerlegt werden, und zwar in ein schwer lösliches, in grossen, silberglänzenden Blättern krystallisierendes Salz vom Schmelzpunkt: 215° und

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. Bd. XXII.

in eine in mikroskopisch kleinen, quadratischen Täfelchen krystallisierende, sehr leicht lösliche Substanz vom Schmelzpunkt: 125°. Ersteres Salz löst sich sehr leicht auch in Wasser. Auf Zusatz von Kaliumcarbonat tritt der schwach basische Geruch des Propargylamins auf, eine Flüssigkeit konnte nicht abgeschieden werden (Aethylpropargylamin ist flüssig).

Die Analyse gab die für die Zusammensetzung des jodwasserstoffsauren Propargylamins verlangten Zahlen:
0,0933 gr Substanz gaben 6,4 ccm Stickstoff bei t = 19°
und Barom. = 741 mm.
0,134 gr Substanz gaben 0,1737 gr Jodsilber.

	Gefunden:	Berechnet für $C_3H_5N.JH$:
N	7,68	7,65 %
JH	70,60	69,94 „

Das in Alkohol leicht lösliche Salz besteht der Hauptsache nach wahrscheinlich aus jodwasserstoffsaurem Diäthylpropargylamin.

Propargylamin und Schwefelkohlenstoff.

Bei der Einwirkung von Propargylamin auf Schwefelkohlenstoff konnte entweder ein Dipropargylthioharnstoff entstehen:

$$CS_2 + 2C_3H_3NH_2 = CS\begin{matrix}NHC_3H_3\\NHC_3H_3\end{matrix} + SH_2,$$

oder es musste sich analog den Umsetzungen anderer primärer aliphatischer Amine mit Schwefelkohlenstoff eine Dithiocarbaminsäure nach folgender Gleichung bilden:

$$CS_2 + C_3H_3NH_2 = SC\begin{matrix}NHC_3H_3\\SH\end{matrix}$$

In diesem Falle trat die Bildung der

Propargyldithiocarbaminsäure

ein. Auffallend ist, dass sich nicht das Propargylaminsalz, sondern die freie Säure gebildet hat.

Das in bekannter Weise dargestellte Propargylamin wurde mit Alkohol überdestilliert und in vorgelegtem Schwefelkohlenstoff aufgefangen. Das Gemisch wurde einige Zeit rückfliesend gekocht, hierauf eingedampft und der Rückstand aus Benzol-Ligroïn umkrystallisiert. Auf diese Weise erhält man den Körper in schönen, langen, schwach gelb gefärbten Nadeln von schwachem, unangenehmen Geruch. Der Schmelzpunkt liegt bei 115°.

0,1998 gr Substanz gaben 0,2681 gr Kohlensäure und 0,0761 gr Wasser.

0,1536 gr Substanz gaben 14,5 ccm Stickstoff bei t = 15° und Barom. = 754 mm.

0,1251 gr Substanz gaben 0,4446 gr Baryumsulfat.

	Gefunden:	Berechnet für $C_4H_5NS_2$
C	36,60	36,64 %
H	4,23	3,82 „
N	10,96	10,60 „
S	48,84	48,85 „

Die Propargyldithiocarbaminsäure ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, schwer löslich in Ligroïn. Aus heissem Wasser krystallisiert sie in glänzenden, schwach rötlich gefärbten Blättern. In kalter Natron- oder Kalilauge löst sich die Säure unter Bildung der Natrium- oder Kaliumsalze auf und wird aus diesen Lösungen durch Essigsäure oder verdünnte Mineralsäuren unverändert

abgeschieden. Höchst auffallend ist, dass die Säure auch durch starkes Kochen ihrer Natriumsalzlösung nicht verändert wird.

Die wässerige Lösung des Ammonsalzes wird durch Baryumchlorid weiss, flockig, durch Zinnchlorid weiss, gallertartig, durch Kupfersulfat hellgrün, feinflockig, durch Bleinitrat weiss, körnig, durch Silbernitrat weiss, grossflockig gefällt. Das Silbersalz schwärzt sich beim Kochen unter Abscheidung von Schwefelsilber.

Um die Basicität der Säure zu bestimmen, wurde dieselbe mit Magnesiumhydroxyd in Wasser suspendiert und längere Zeit am Rückflusskühler gekocht. Es zeigte sich jedoch, dass das Magnesiumhydroxyd nicht eingewirkt hatte. Aus dem Filtrat des Reaktionsgemenges schied sich die freie Säure in schönen glänzenden, etwas rötlich gefärbten Blättern unverändert wieder aus, wie der Schmelzpunkt 115° zeigte. Dagegen gelingt es, mit Baryumhydroxyd einen flockigen Niederschlag abzuscheiden, der jedoch wegen des gleichzeitig sich ausscheidenden kohlensauren Baryts zu einer Untersuchung nicht verwendet werden konnte.

Um die Propargyldithiocarbaminsäure zu entschwefeln, wurde dieselbe mit frisch gefälltem Silberoxyd gekocht. Die Umsetzung sollte nach folgender Gleichung vor sich gehen:

$$CS\langle^{SH}_{NHC_3H_3} + 2\,Ag_2O$$

$$= CO\langle^{OH}_{NHC_3H_3} + 2\,Ag_2S$$

4 gr der Thiosäure wurden mit der berechneten Menge Silberoxyd in einem geräumigen Kolben suspendiert und einige Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Die Bildung von Schwefelsilber trat beim Erwärmen

fast augenblicklich ein. Daselbe wurde abfiltriert und der Rückstand auf dem Wasserbad eingeengt; hiebei schied sich neues Schwefelsilber aus, was darauf hinwies, dass ein Silbersalz der erwarteten Carbaminsäure entstanden war. Das Silber wurde vollends mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und dann zur Trockene verdampft. Es hinterblieb nur ein minimaler, krystallinischer Rückstand, der ausserordentlich hygroskopisch war. Das Silberoxyd hat demnach totale Zersetzung bewirkt, was mit der angenommenen Konstitution der Verbindung in Einklang steht.

Es wurde auch versucht, das Propargylamin auf Acetaldehyd einwirken zu lassen, indem es in vorgelegtem Acetaldehyd aufgefangen wurde. Unter starker Erwärmung färbte sich das Gemisch zuerst gelb, dann weinrot, nach einigen Tagen braun. Lässt man diese Flüssigkeit längere Zeit im Vacuumexsiccator stehen, so erstarrt sie zu einem zähen Syrup. Dieser löst sich leicht in Alkohol, hinterlässt jedoch nach dem Verdunsten desselben nur Harz.

Ueberführung des Propargylamins in Propargylalkohol.

Um den Nachweis zu liefern, dass dem Propargylamin in der That die angenommene Konstitution zukommt, wurde dasselbe durch Einwirkung von salpetriger Säure in Propargylalkohol überzuführen versucht.

Zu diesem Zweck giebt man zur Lösung des Propargylaminoxalats in möglichst wenig Wasser eine con-

centrierte Lösung von Natriumnitrit und ein paar Tropfen Salzsäure. Nach kurzem Aufkochen wurden die flüchtigen Produkte im Wasserdampfstrom abdestilliert.

In die ersten Anteile des Destillates wurde zur Abscheidung des gesuchten Alkohols Kaliumcarbonat im Ueberschuss unter guter Kühlung eingetragen. Der charakteristische Geruch des Propargylalkohols machte sich bald bemerkbar, es gelang aber nicht, ihn in flüssiger Form abzuscheiden, da bei seiner grossen Löslichkeit die Menge offenbar zu gering war. Die alkalische Flüssigkeit wurde daher in eine mit ammoniakalischer Silberlösung beschickte Vorlage destilliert. Schon die ersten Tropfen des Destillates erzeugten in der Silberlösung einen starken, weissen Niederschlag, der sich stetig vermehrte. Derselbe wurde abfiltriert, mit verdünntem Ammoniak, Wasser und zuletzt mit Alkohol gewaschen und im Dunkeln auf gebranntem Thon getrocknet. Die Silberverbindung des Propargylalkohols [1]) C_3H_2AgOH ist im Augenblicke des Entstehens weiss, färbt sich aber nach kurzer Zeit gelblich und länger dem Licht ausgesetzt schwarz. Im Proberöhrchen erhitzt, verpufft der Körper unter Funkensprühen. Im Rückstand bleibt ein Gemisch von Kohle und Silber. Die Ausbeute betrug ungefähr 3 Gramm.

0,1732 gr Substanz gaben 0,2051 gr Chlorsilber.

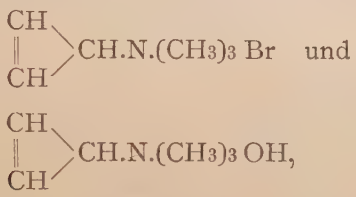
		Gefunden:	Berechnet für C_3H_3OAg
Ag	=	67,09	66,26%

Damit ist der Nachweis geführt, dass die Base in der That Propargylamin ist.

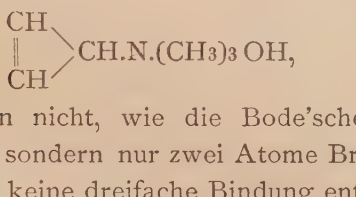
---

[1]) Henry, Annales scient. de Bruxelles 1878.

Ich muss hier eine Mitteilung von A. Partheil[1]): „Ueber Allyltrimethylammoniumverbindungen“ berühren, welche kurze Zeit nach der Publikation von C. Paal und C. Hermann erschien. Dieser Forscher stellte aus dem Dibrompropyltrimethylammoniumbromid, $C_3H_5Br_2.N.(CH_3)_3Br$, durch Behandlung mit alkoholischem Kali das Trimethintrimethylammoniumbromid und -hydroxyd dar, welchen er folgende Konstitution erteilte:



und



weil die Basen nicht, wie die Bode'sche Acetenylverbindung, vier, sondern nur zwei Atome Brom aufnehmen, demnach auch keine dreifache Bindung enthalten können. Auf Grund dieser Beobachtungen Partheils war auch die Konstitution der von Paal als Propargylamin aufgefassten Base zweifelhaft geworden, da dieselbe, wie schon erwähnt, kein Tetrabromid giebt. Diese Frage ist jedoch durch die Ueberführung des Propargylaminoxalats in Propargylalkohol vollständig zu Gunsten der Paal'schen Annahme entschieden und hiedurch die Konstitution des Propargylamins und der aus demselben dargestellten sekundären Amine zweifellos festgestellt.

Nach diesem Ergebnisse verlieren aber auch die Folgerungen Partheil's an Beweiskraft. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass dessen Ammoniumbasen, obwohl sie nur ein Molekül Brom addieren, doch Propargylderivate sind.

---

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. Bd. XXII, 3317.

Propargylphenylharnstoff.

$C_{10}H_{10}N_2O$.

Anfänglich versuchte ich den Harnstoff durch Erhitzen der alkoholischen Lösung des freien Propargylamins mit Phenylcyanat darzustellen. Hiebei bildete sich aber überwiegend Phenylurethan. Ein besseres Resultat erhielt ich bei Anwendung wässeriger Lösungen.

Propargylaminoxalat wurde in der eben ausreichenden Menge Wasser gelöst, dazu etwas weniger als die berechnete Menge Phenylcyanat gegeben und unter guter Kühlung mit concentrierter Kaliumcarbonatlösuog in geringem Ueberschusse versetzt. Nach kurzem Schütteln verwandelt sich das in öligen Tropfen in der Flüssigkeit suspendierte Phenylcyanat in eine krystallinische Masse, die auf Thontellern von anhängendem Oel befreit wird. Das Reaktionsprodukt besteht aus einem Gemenge einer in heissem Wasser sehr schwer löslichen und aus einer in überwiegender Menge vorhandenen, leicht löslichen Substanz. Erstere bleibt beim Behandeln mit heissem Wasser in Form weisser, langer, hoch schmelzender Nadeln zurück und ist symmetrischer Diphenylharnstoff, entstanden durch Einwirkung des Kaliumcarbonats auf Phenylcyanat:

$$2\,C_6H_5NCO + H_2O = \begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \end{matrix}\!>\!CO + CO_2$$

Das in heissem Wasser lösliche Hauptprodukt ist der gesuchte Propargylphenylharnstoff:

$$CH : C.CH_2.NH_2 + C_6H_5NCO$$
$$= CH : C.CH_2.\begin{matrix} NH \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>\!CO$$

Er krystallisirt aus Wasser in kleinen weissen, sternförmig gruppierten Nadeln oder in kleinen, aus Nadeln zusammengesetzten Körnern, die bei 133° schmelzen und sich leicht in Aether, Alkohol und Benzol, schwer in Ligroïn und kaltem Wasser lösen.

0,1242 gr Substanz gaben 18 ccm Stickstoff bei t = 18° und Barom. = 730 mm.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O$
N =	16,06	16,09%

II. Derivate des Isobutylallylamins.

Da, wie oben bemerkt, das freie Propargylamin bis jetzt nicht dargestellt werden kann, wurde versucht, durch Einführung einer Isobutylgruppe zu einem isolierbaren Repräsentanten der Amine der Acetylenreihe, dem Isobutylpropargylamin: $CH \equiv C - CH_2NHC_4H_9$ zu gelangen, was auch in der That gelang. Zu diesem Zwecke wurde zunächst das

Isobutylallylamin $C_3H_5NHC_4H_9$ dargestellt. Molekulare Mengen Allylamin und Isobutylbromid wurden vorsichtig gemischt und dieses Gemenge mehrere Tage lang am Rückflusskühler bei gelindem Sieden erhalten. Ist die Reaktion beendigt, so erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei von Isobutylallylaminbromhydrat. Zur Abscheidung des überschüssigen Isobutylbromids wird mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt, worauf sich das Isobutylbromid als schweres Oel absetzt und von der übrigen Flüssigkeit getrennt wird. Die restierende Lösung von Isobutylallylaminbromhydrat mit

wenig Allylaminsalz wird eingedampft, der Rückstand mit möglichst wenig Wasser aufgenommen und im Scheidetrichter mit Stangenkali zersetzt. Hiebei scheidet sich die Base als schwach braun gefärbtes Oel an der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Dieses wird abgehoben, die letzten Anteile mit Aether ausgeschüttelt, getrocknet und fraktioniert.

Das Isobutylallylamin geht bei 123^0 über. Setzt man die Destillation fort, so steigt die Temperatur rasch auf 170^0 und bleibt dann wieder konstant. Die hiebei übergehende Fraktion ist wahrscheinlich Diisobutylallylamin.

Das Isobutylallylamin $C_3H_5NHC_4H_9$ bildet eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von ausserordentlich durchdringendem, basischen Geruch. Auf die menschliche Epidermis wirkt es stark ätzend ein. Schon das blosse Arbeiten mit dem Körper genügt, um tagelang anhaltendes Hautjucken zu erzeugen. Bringt man einige Tropfen der Flüssigkeit in Berührung mit den Händen, so entstehen an den betroffenen Stellen kleine Bläschen, welche sich aber ziemlich rasch über den ganzen Körper verbreiten und von unangenehmem Hautjucken begleitet sind. Als Gegenmittel leistet arsenige Säure gute Dienste. Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,1569 gr Substanz gaben 0,4283 gr Kohlensäure und 0,1940 gr Wasser.

0,1768 gr Substanz gaben 19 ccm Stickstoff bei $t = 16^0$ und Barom. = 745 mm.

		Gefunden:	Berechnet für $B_7H_{15}N$
C	=	74,44	74,33%
H	=	13,79	13,27 „
N	=	12,31	12,39 „

Das **Chlorhydrat** $C_7H_{15}N.HCl$ erhält man durch Eindampfen der mit Salzsäure neutralisierten Base oder durch Einleiten gasförmiger Salzsäure in die ätherische Lösung des Amins. Das Salz ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich, weshalb man es am besten aus Alkohol-Aether umkrystallisiert. Beim Liegen an feuchter Luft zieht es Wasser an und zerfliesst allmählich. Es krystallisiert in weissen, glänzenden Blättchen, die sich fettig anfühlen und bei 216° schmelzen.

0,2628 gr Substanz gaben 0,2518 gr Chlorsilber.

	Gefunden:	Berechnet für $C_7H_{15}N.HCl$
HCl =	24,37	24,41%

Goldsalz $C_7H_{15}N.HCl.AuCl_3$. Fügt man eine Lösung von Goldchlorid zur freien Base, so tritt unter Reduktion der Goldlösung jene blauviolette Färbung auf, welche auch bei der Reduktion mit Propargylaminoxalat zu bemerken ist. Fügt man aber festes Goldchlorid zur wässerigen Lösung des Chlorhydrats der Base, so erhält man das Goldsalz in schönen, hellgelben, verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 140°. Längeres Erhitzen der wässerigen Lösung des Salzes ist zu vermeiden, da sich sonst metallisches Gold in glänzenden Flittern absetzt.

Das **Platindoppelsalz** $(C_7H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$ wird am besten durch Zusatz einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid zu einer ebensolchen des salzsauren Salzes dargestellt. Bei genügender Concentration krystallisiert es in schönen, roten bei 182° schmelzenden Krystallen, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen.

0,315 gr Substanz gaben 0,0959 gr Platin.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_7H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$
Pt =	30,44	30,66%.

Bromhydrat $C_7H_{15}N.HBr$. Dampft man die mit Bromwasserstoffsäure versetzte Base ein, so erhält man das Salz als weisse, krystallinische Masse von blätteriger Struktur. Aus Alkohol-Aether krystallisiert es in weissen, atlasglänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 222^0, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

0,2734 gr Substanz gaben 0,2649 gr Bromsilber.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{15}N.HBr$
HBr =	41.74	41.75%

Das **saure Oxalat** $C_7H_{15}N.C_2H_2O_4$ fällt auf Zusatz der freien Base zu einer im Ueberschuss vorhandenen, alkoholischen Oxalsäurelösung in kleinen weissen, bei 221^0 schmelzenden Täfelchen aus, die sich mässig in Wasser, schwer in Alkohol lösen.

Isobutylallylphenylharnstoff.

Durch Einwirkung von Phenylcyanat auf Isobutylallylamin erhält man einen Harnstoff nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C_4H_9 \\ C_3H_5 \end{matrix}\!\!>\!NH + C_6H_5NCO = \begin{matrix} C_4H_9 \\ C_3H_5 \end{matrix}\!\!>\!N.CO.NHC_6H_5$$

Aequimolekulare Mengen von Isobutylallylamin und Phenylcyanat wurden gemischt, wobei eine starke Reaktion eintritt. Nach der Neutralisation der überschüssigen Base mit verdünnter Salzsäure scheidet sich der Harnstoff in öligen Tropfen ab. Diese werden mit Aether ausgeschüttelt und getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers scheidet sich der Harnstoff in eisblumenartigen Krystallen aus; diese wurden nochmals in Ligroïn

gelöst, woraus sie bei niedriger Temperatur in schönen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 37 -39° anschiessen.

0,4143 gr Substanz gaben 45 ccm Stickstoff bei t = 21° und Barom. = 737 mm.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{20}N_2O$
N =	11,98	12,07%

Isobutylallylphenylthioharnstoff

entsteht unter starker Erwärmung beim Vermischen berechneter Mengen der Base mit Phenylsenföl

$$\begin{matrix} C_3H_5 \\ C_4H_9 \end{matrix}\!\!>\!NH + C_6H_5NCS = \begin{matrix} C_3H_5 \\ C_4H_9 \end{matrix}\!\!>\!N.CS.NHC_6H_5$$

Auch diese Verbindung bleibt lange im Zustand der Ueberschmelzung in Form eines dicken, farblosen, in Wasser unlöslichen Oels. Nach längerer Zeit krystallisiert es in langen, eisblumenartig angeordneten, farblosen Nadeln, die bei 41 — 43° schmelzen und sich leicht in Aether, Essigäther, Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin lösen.

0,1549 gr Substanz gaben 15,5 ccm Stickstoff bei T = 15° und Barom. = 734 mm;

0,1614 gr Substanz = 0,1426 gr Baryumsulfat.

	Gefunden:	Ber. für: $C_{14}H_{20}N_2S$.
N =	11,31	11,29%
S =	12,13	12,90%

Isobutyldibrompropylaminbromhydrat.

$$\begin{matrix} C_4H_9 \\ C_3H_5Br_2 \end{matrix} > NH.HBr$$

Versuchsweise wurden 5 gr Isobutylallylamin in Eisessig gelöst und unter guter Kühlung 7 gr Brom tropfenweise eingetragen. Hiezu werden noch 7,5 gr Bromwasserstoffsäure (48 %) gegeben. In der Kälte erstarrt die Flüssigkeit nach kurzer Zeit zu einem Brei des bromwasserstoffsauren Salzes der neuen Base, welcher abgesaugt und getrocknet wird. Aus der Mutterlauge lassen sich noch ziemliche Mengen des Salzes erhalten. Auf diese Weise beträgt die Ausbeute 75 % der theoretischen Menge. Beim Arbeiten mit grösseren Quantitäten verringert sich diesselbe bedeutend.

Bessere Resultate werden erzielt, wenn man in wässeriger Lösung bromiert und nur soviel Eisessig zusetzt, als nötig ist, um die Bildung eines Perbromids zu verhindern. Beim Zusetzen des Broms dürfen sich keine öligen Tröpfchen abscheiden. Sollte dies der Fall sein, so muss Eisessig bis zum Verschwinden derselben beigesetzt werden. Auch bei dieser Methode ist es ratsam, mit kleinen Mengen der Base (höchstens 10 gr) zu arbeiten.

Das Isobutyldibrompropylaminbromhydrat ist ziemlich schwer löslich in heissem Wasser, aus welchem es bei geeigneter Concentration in grossen, farblosen, zu sternförmigen Büscheln gruppierten Nadeln vom Schmelzpunkt: 192° auskrystallisiert.

Isobutylpropargylaminoxalat.

$C_7H_{13}N.C_2H_2O_4$

Analog wie das Propargylamin aus Dibrompropylaminbromhydrat, so wurde auch das Isobutyldibrompropylaminbromhydrat durch Bromabspaltung mit Natriumäthylat erhalten; der Vorgang ist ganz derselbe:

$$\left.\begin{matrix}CH_2Br-CHBr-CH_2\\(CH_3)_2.CH-CH_2\end{matrix}\right\rangle NH.HBr + 3NaOC_2H_5$$
$$= CH\vdots C.CH_2.NH.CH_2.CH.(CH_3)_2 + 3NaBr + 3C_2H_5OH$$

2,6 gr metallisches Natrium wurden in 30 gr absoluten Alkohol gelöst, und hiezu im Einschlussrohr 10 gr Bromsalz gegeben. Die Röhre wurde unter Kühlung zugeschmolzen, der Inhalt nach dem Erkalten tüchtig umgeschüttelt und dann $^5/_4$ Stunden lang im Wasserbad erwärmt. Der Röhreninhalt wurde sodann abdestilliert und in alkoholischer Oxalsäure aufgefangen. Das Oxalat der neuen Base scheidet sich in Form kleiner, weisser Nädelchen ab. Aus der Mutterlauge wird der Rest des Salzes durch Ausfällen mit Aether erhalten. Die Ausbeute beträgt nie mehr als 50% der theoretischen Menge.

Das Isobutylpropargylaminoxalat ist löslich in heissem Wasser, aber viel weniger als das Oxalat des Propargylamins. Es krystallisiert daraus in ziemlich grossen, farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 210°. Aehnlich wie das Propargylaminoxalat ist es imstande, Goldlösung unter Auftreten einer prachtvollen Violettfärbung zu reducieren. Während aber das erstere schon bei Handwärme reduciert, tritt bei letzterem die Reduktion erst nach gelindem Erwärmen ein. Zum Vergleich stellte ich auch das noch nicht beschriebene Allylaminoxalat,

$C_3H_5NH_2.C_2H_2O_4$. dar, — weisse sternförmig gruppierte Nadeln vom Schmelzpunkt 120° —. Dieses Salz reduciert Goldchlorid unvergleich langsamer als die beiden Propargylverbindungen. Man muss die wässerige Lösung ungefähr 5 Minuten lang kochen, ehe die Goldfärbung bemerkbar wird.

Die Analyse des Isobutylpropargylaminoxalats ergab folgende Resultate.

0,2003 gr Substanz gaben 0,3944 gr Kohlensäure und 0,1316 gr Wasser.

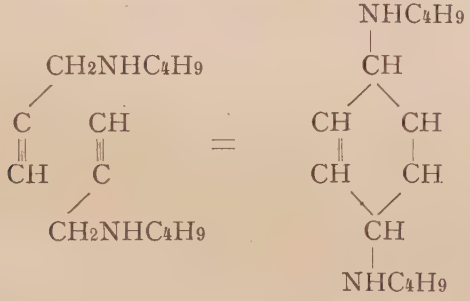
0,2214 gr Substanz gaben 13,5 ccm Stickstoff bei t = 14° und Barom. = 746 mm.

		Gefunden:	Berechnet für $C_9H_{15}NO_4$
C	=	53,71	53,73%
H	=	7,47	7,46 „
N	=	7,04	6,96 „

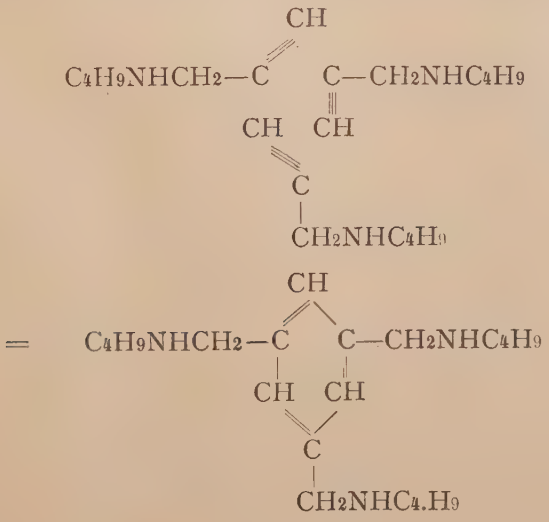
Im Destillationsrückstande hinterblieben noch ziemliche Mengen eines basischen Körpers. Derselbe wurde folgendermassen isoliert: Der Destillationsrückstand wurde mit Alkohol aufgenommen, von Bromnatrium abfiltriert und nach Verjagen des Alkohols im Wasserdampfstrom destilliert. Es gieng eine ölige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit über, deren Geruch an Coniin erinnerte. Dieses Oel wurde mit Aether ausgeschüttelt, getrocknet und in zwei Fraktionen geteilt. In die erste wurde trockenes Salzsäuregas eingeleitet, worauf sich die ätherische Lösung unter Harzbildung schön violett färbte. Die zweite Fraktion wurde mit ätherischer Oxalsäurelösung zusammengebracht, worauf sich sofort ein krystallinischer, schwach bläulich gefärbter Niederschlag ausschied. Dieser wurde abfiltriert und getrocknet, färbte sich jedoch an der Luft dunkelblau. Er konnte also

mit dem Isobutylpropargylaminoxalat nicht identisch sein. Durch Kochen mit Tierkohle in wässeriger Lösung kann der Körper wieder entfärbt werden und krystallisiert dann in hübschen, weissen Nadeln aus. Leider war das vorhandene Material zu einer weiteren Untersuchung nicht ausreichend.

Es liegt die Vermutung nahe, dass sich durch Zusammentritt von 2 oder 3 Molekülen der Base ringförmige Körper gebildet haben, etwa in der folgenden Weise:



wobei sich also ein Diisobutyldiamidodihydrobenzol gebildet hätte, oder auch nach folgendem Schema:



wonach durch Zusammentritt von 3 Molekülen ein Triisobutyltriamidomesitylen entstanden wäre.

Isobutylpropargylamin.

$C_7H_{13}N$.

Zur Darstellung der freien Base wurde die stark concentrierte wässerige Lösung des Oxalates mit einer concentrierten wässrigen Lösung von Kaliumcarbonat versetzt. Sofort scheidet sich die Base in Form eines schwach braun gefärbten Oeles an der Oberfläche ab. Sie wird mit Aether ausgeschüttelt, abgehoben und über Stangenkali getrocknet. Nach abdestillieren des Aethers ging der Hauptteil des Rückstandes zwischen 105—140° über. Dieser wurde nochmals fraktioniert, wobei die neue Base bei 134—136° überging. Die bis 105° übergegangene Fraktion wurde mit gasförmiger Salzsäure behandelt, worauf nach kurzer Zeit die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei des salzsauren Salzes der Base erstarrte. Dieser wurde abfiltriert, mit wenig Aether nachgewaschen und aus Alkohol-Aether umkrystallisiert. Man erhält hiebei das Chlorhydrat in prachtvollen, silberglänzenden Blättern vom Schmelzpunkt: 148°, welche leicht löslich in Wasser und Alkohol sind.

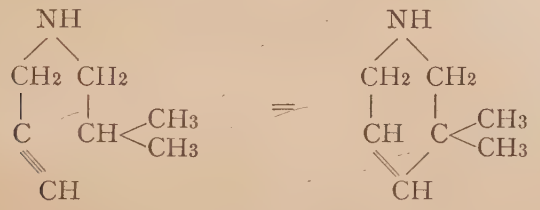
0,1659 gr Substanz gaben 0,3429 gr Kohlensäure und 0,1442 gr Wasser.

0,1199 gr Substanz gaben 0,1175 gr Chlorsilber.

		Gefunden:	Ber. für $C_7H_{13}N.HCl$
C	=	56,37	56,90 %
H	=	9,65	9,48 %
HCl	=	24,93	24,74 %

Wahrscheinlich findet bei dem Chlorhydrat leicht eine partielle Addition von Salzsäure statt, woraus sich der zu hoch befundene Gehalt an letzterer erklären würde.

Auffallend beständig ist gerade das Chlorhydrat des Isobutylporpargylamins. Es lässt sich auf dem Wasserbad scharf eindampfen, ohne sich im geringsten zu verändern, während sich die Salze des Porpargylamins schon bei gelindem Erwärmen zum Teil zersetzten. Es lag desshalb, da auch die freie Base einen piperidinähnlichen Geruch entwickelt, die Vermutung nahe, dass sich das Isobutylpropargylamin in ein Pyridinderivat umlagert, etwa nach folgender Gleichung:



Dass also ein H-Atom der Isobutylgruppe wandert, wodurch die 3fache Bindung in eine doppelte verwandelt und ein β-Dimethyltetrahydropyridin entstehen würde.

Um dies zu entscheiden, wurde die Base mit Natrium reduciert. Als ungesättigte Verbindung der Acetylenreihe musste sie 4 H-Atome aufnehmen unter Bildung des Isobutylpropylamins. War dagegen die Verbindung eine ringförmige, so konnte sie nur noch 2 H-Atome aufnehmen und es musste ein Isomeres des Dimethylpiperidins entstehen.

Zur Ausführung dieses Versuches wurde noch eine grössere Menge der Base dargestellt, wobei mit Umgehung des Oxalats die Beständigkeit des Chlorhydrats zu Hilfe genommen wurde.

Ich nahm die Operation in einer Sektflasche vor, die durch Erhitzen von Alkohol im Wasserbade auf ihre Dauerhaftigheit geprüft worden war. Die Flasche enthielt 150 gr absoluten Alkohol, in welchem unter guter Kühlung 13 gr Natrium aufgelöst wurden. Hiezu wurden in kleinen Anteilen 50 gr Bromsalz gegeben, und die sorgfältig verkorkte und zugebundene Flasche 3/4 Std. im kochenden Wasserbad erhitzt. Der mit etwas Wasser verdünnte Flascheninhalt wurde direkt im Wasserdampfstrom abdestilliert, das Destillat mit Salzsäure neutralisiert und die Lösung auf dem Wasserbad concentriert. Aus der eingeengten Lösung, welche durch harzige Produkte gefärbt ist, wurde die Base mit viel Kaliumcarbonat in Freiheit gesetzt und, wie oben bemerkt, weiter verarbeitet. Auf diese Weise erhielt ich eine ganz befriedigende Ausbeute an freier Base.

Das reine Isobutpropargylamin ist eine bewegliche, farblose, mit Wasser in jedem Verhältniss mischbare Flüssigkeit vom Siedepunkt 134 — 136°. Sie besitzt einen eigentümlichen, stark ammoniakalischen und zugleich an Campher erinnernden Geruch. Die wässrige Lösung der Base fällt aus Eisenchlorid das Hydroxyd, von ammoniakalischer Kupferlösung wird sie nicht verändert, ammoniakalische Silberlösung erzeugt einen weissen, schweren Niederschlag von Isobutylpropargylaminsilber. In der Flüssigkeit suspendiert, ist es ziemlich lichtbeständig; im trockenen Zustande schwärzt es sich rasch und verpufft beim Erhitzen, wobei der Geruch nach der freien Base auftritt. Bromwasser fällt aus der in Wasser gelösten Base ein öliges Perbromid von rotbrauner Farbe; auf Zusatz von Natronlauge wird es farblos, zugleich bemerkt man den Geruch nach Bromoform. Versetzt man die alkoholische Lösung des Chlorhydrats mit Platinchlorid,

so scheidet sich das Platinsalz als Krystallpulver vom Schmelzpunkt: 172° aus. Durch Zusatz von Aether wird die Abscheidung beschleunigt.

Reduktion des Isobutylpropargylamins mit Natrium in alkoholischer Lösung.

6 gr Base wurden mit wenig Alkohol übergossen und hierin langsam die 4 fache Menge des berechneten Natriums eingetragen. Nachdem alles Natrium zugegeben war wurde mit Wasser verdünnt und die reducierte Base im Wasserdampfstrom abgetrieben. Das Destillat wurde mit Salzsäure bis zur schwachsauern Reaktion versetzt, eingedampft und der Rückstand in der gewöhnlichen Weise mit Kaliumcarbonat zersetzt. Nach dem Abheben und Trocknen der neuen Base wurde dieselbe mehrmals fraktioniert, wobei schliesslich eine reine Fraktion zwischen 123 — 125° überging.

Diese war eine dem Isobutylpropargylamin ganz ähnliche Flüssigkeit, die sich auch durch den Geruch nicht wesentlich unterschied.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,176 gr Substanz gaben 0,473 gr Kohlensäure und 0,234 gr Wasser.

II. 0,2114 gr Substanz gaben 0,5671 gr Kohlensäure und 0,2835 gr Wasser.

	Gefunden:		Berechnet für:	
	I.	II.	$C_7H_{17}N$	$C_7H_{15}N$
C =	73,08	73,15	73,05	74,33 %
H =	14,77	14,89	14,78	13,17 %

Es hat also das Isobutylpropargylamin bei der Reduktion 4 H-Atome aufgenommen und ist in das Isobutylpropylamin übergegangen, womit der Beweis erbracht ist, dass in der That ein Amin der Acetylenreihe vorliegt. Dass man es mit einer secundären Base zu thun hat, ergiebt die Darstellung des Nitrosamins.

Lässt man auf das freie Isobutylpropargylamin salpetrige Säure einwirken, indem man Natriumnitrit und verdünnte Salzsäure zugiebt, so scheidet sich augenblicklich das Nitrosamin in Form eines gelben Oeles von eigentümlichem Geruch ab. Dasselbe wurde nicht weiter untersucht.

Das Clorhydrat des Isobutylpropylamins: $C_7H_{17}N.HCl$, durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die ätherische Lösung der Base dargestellt, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisiert aus Alkohol-Aether in kleinen, bei 135^0 schmelzenden Blättchen.

Das Oxalat: $C_7H_{17}N.C_2H_2O_4$ fällt beim Eintragen der Base in alkoholische Oxalsäurelösung in kleinen, weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt 224^0 aus.

Vergleicht man die Oxalate des Allylamins, Isobutylallylamins, Isobutylpropargylamins und Isobutylpropylamins bezüglich ihrer Schmelzpunkte und die dazu gehörigen Basen bezüglich ihrer Siedepunkte, so ergeben sich manche physikalische Unregelmässigkeiten, indem manchmal die gesättigte Verbindung niederer siedet als die entsprechende ungesättigte.

	Siedepunkte der Basen:	Schmelzpunkte der Oxalate:
Allylamin	58°	120°
Propargylamin	—	143°
Isobutylallylamin	123°	221°
Isobutylpropargylamin	134 — 136°	210°
Isobutylpropylamin	123 — 125°	224°

Bei Isobutylallylamin und Isobutylpropargylamin liegen die Siedepunkte der Basen und die Schmelzpunkte der Oxalate gerade umgekehrt. Noch auffallender ist der Unterschied bei den Chlorhydraten des Isobutylpropargylamins und des Isobutylpropylamins, indem das erstere bei 148° schmilzt, das letztere bei 135°. Ebenso liegen die Verhältnisse bei den Chlorhydraten des Isobutylallyl- und propylamins, das erstere schmilzt bei 216°, letzteres bei 135°.

Vorstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. C. Paal in der organischen Abteilung des Universitätslaboratoriums zu Erlangen ausgeführt.

Es sei mir vergönnt, an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. Otto Fischer und Herrn Prof. Dr. C. Paal für das mir bei meinen Arbeiten gewidmete Interesse und ihre freundliche Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.